

## 明細書

## Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程-真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

[0003] 還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に溶融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、溶融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、溶融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、溶融 $MgCl_2$ の比重は溶融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した溶融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに溶融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に溶融Mgが供給され続け、反応が継続される。

[0004] クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。その上、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことも、製造コストが嵩む原因の一つになっている。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

[0005] クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち溶融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、溶融Mgの液面で起こる還元反応の奪熱が間に合わなくなるため、反応によって液面で生成された溶融 $MgCl_2$ の温度が上昇し、その比重が小さくなつてMgの比重に近づく。このこともあって前述した比重差置換の速

度が間に合わなくなり、液面に  $MgCl_2$  が残ってこれに  $TiCl_4$  が供給されるようになるため、 $TiCl_4$  の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の  $TiCl_4$  ガスや  $TiCl_3$  などの未反応生成ガス(これらを未反応ガスという)となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である  $TiCl_4$  の供給速度には限界がある。

[0006]  $TiCl_4$  の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて溶融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では溶融Mgに漬かり、Mg液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$  の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特開平8-295955号公報に提示されているが、十分ではない。

[0007] クロール法では又、反応容器内の溶融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速で  $TiCl_4$  を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、 $TiCl_4$  の供給速度が制限される大きな理由である。

[0008]  $TiCl_4$  の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、溶融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、溶融Mgの濡れ性(粘着性)のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも溶融液の温度により焼結して粒成長し、反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

[0009] クロール法以外のTi製造方法に関しては、 $TiCl_4$  の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能なことが米国特許第2205854号明細書に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内に  $CaCl_2$  の溶融塩を保持し、その溶融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、溶融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方から  $TiCl_4$  ガスを供給して、 $CaCl_2$  の溶融塩中で溶解Caと  $TiCl_4$  を反応させる方法が米国特許第4820339号明細書に記載されている。

[0010] Caによる還元では、化学式(1)の反応により、 $TiCl_4$  から金属Tiが生成され、それと

共に $\text{CaCl}_2$ が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的には $\text{TiCl}_4$ の還元剤に適している。特に、米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、Caを溶融 $\text{CaCl}_2$ 中に溶解させて使用する。溶融 $\text{CaCl}_2$ 中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面に $\text{TiCl}_4$ を供給する場合と比べて反応場が広がり、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料である $\text{TiCl}_4$ 給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

[0011]  $\text{TiCl}_4 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{CaCl}_2 \quad \cdots (1)$

[0012] しかしながら、米国特許第4820339号明細書に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。なぜなら、 $\text{CaCl}_2$ の溶融塩中にCaを溶解させるために、金属Caの粉末を使用するからである。即ち、金属Caの粉末は極めて高価であるため、製造コストは、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。加えて、反応性が強いCaは取り扱いが非常に難しく、このことも、Ca還元によるTi製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

[0013] 更に別のTi製造方法としては、米国特許第2845386号明細書に記載されたオルソンの方法がある。これは、 $\text{TiCl}_4$ を経由せず、 $\text{TiO}_2$ をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一種である。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高価な高純度の $\text{TiO}_2$ を使用しなければならないからである。

### 発明の開示

[0014] 本発明は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造する方法を提供することを目的にしている。

[0015] この目的を達成するために、本発明者らは、 $\text{TiCl}_4$ のCa還元が不可欠であると考え、前掲の米国特許第4820339号明細書に記載されたような $\text{CaCl}_2$ の溶融塩中に溶解するCaの利用を企画した。

[0016] このCa還元によるTiの製造を行う場合、還元反応容器内では、前記の化学式(1)の反応の進行に伴い、溶融塩中のCaが消費されるが、これを補うために、米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

[0017] 本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される溶融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、化学式(2)及び(3)に示す可逆反応に着目した。

[0018]  $2\text{Na} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} + 2\text{NaCl} \quad (T \leq 600^\circ\text{C}) \quad \cdots (2)$

$\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + 2\text{CaCl}_2 \quad (T > 600^\circ\text{C}) \quad \cdots (3)$

[0019] 還元によるTi製造方法の一つとして、 $\text{TiCl}_4$ をNaにより還元するハンター法がある。Na及びNaClは反応性が低く、Ca及び $\text{CaCl}_2$ と比べて非常に取り扱いが簡単であり、NaClの電気分解及びこれによるNaの電解製造は既に工業的に確立した技術になっている。しかし、Na還元を用いたハンター法では、Na還元によりTiの2価、3価の塩化物が生成する。この2価、3価のTiの塩化物はTiの生成効率を下げるだけでなく、溶融塩中に溶解するため、溶融塩を電解で再使用すると2価及び3価のTi塩化物の間で酸化還元反応が起り、Naの生成効率(電流効率)が著しく低下する。このため、Naによる $\text{TiCl}_4$ の直接還元は困難であり、多段処理を余儀なくされるために、安価なTiを製造することは困難である。

[0020] ところが、この金属Naを $\text{CaCl}_2$ に混入すると、化学式(2)及び(3)に示す特徴的な可逆反応が起こることが、本発明者らによる調査で判明した。この現象を利用すると、2価、3価のTi塩化物を生じさせずにCaによる $\text{TiCl}_4$ の直接還元が可能になる。

[0021] 詳しく説明すると、Ca還元による金属Tiの製造方法においては、溶融塩として基本的に融点が780°Cの $\text{CaCl}_2$ を用いる。しかし、 $\text{CaCl}_2$ –NaCl、 $\text{CaCl}_2$ –KCl等の2元系の溶融塩や、 $\text{CaCl}_2$ –NaCl–KCl等の3元系の溶融塩のように、 $\text{CaCl}_2$ に対して他の塩、例えばNaCl、KCl、LiCl及び $\text{CaF}_2$ のうちの少なくとも1種を混合し、多元系溶融塩とすることにより、塩の融点が下がり、溶融塩の温度低下が可能になる。その結果、炉材に対する負荷が軽減され、炉材コストの低減が可能になる。更には液面からのCaや塩の蒸発の抑制も可能になる。

[0022] これに加え、多元系の溶融塩のなかでも、 $\text{CaCl}_2$ にNaClを加えた混合溶融塩は、とりわけ特徴的である。図2は $\text{CaCl}_2$ とNaClの2元系混合溶融塩における混合比率と融点の関係を示している。 $\text{CaCl}_2$ の融点は単独では約780°Cである。一方、NaClの融点は単独では800°C強である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で

約500°Cまで下がる。そして、NaClの混合比率が約20～45%の範囲で、混合塩の融点は600°C以下となる。

[0023] そして $\text{CaCl}_2$ —NaCl、 $\text{CaCl}_2$ —NaCl—KClのような $\text{CaCl}_2$ 及びNaClを含む多元系の混合溶融塩では、前記の化学式(2)及び(3)に示すように、溶融塩の温度が600°C超では飽和した金属がNaとして存在するが、600°C以下では飽和した金属がCaに置き換わるのである。この現象を利用し、 $\text{CaCl}_2$ を含む600°C以下の溶融塩にNaを投入すると、NaがCaと置き換わり、そのCaが $\text{CaCl}_2$ に分散した溶融塩ができ、その溶融塩中に $\text{TiCl}_4$ を供給すると、これが溶融塩中の溶解Caにより還元される。

[0024] つまり、600°C以下に保持された $\text{CaCl}_2$ を含有する溶融塩にNaを添加するならば、反応性が高いCaを直接的に取り扱わずとも、Caが $\text{CaCl}_2$ に溶解した反応性の高い溶融塩が生成され、これによりTiの2価、3価の塩化物を生じさせずにCaによる $\text{TiCl}_4$ の直接還元が可能になるのである。

[0025] 本発明はかかる考察を基礎として開発されたものであり、Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 $\text{CaCl}_2$ を含み且つ600°C以下に保持した溶融塩中にNaを導入してCaを生成する、Na導入によるCa生成工程と、 $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に生成されたCaと反応させることにより前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成する、還元反応によるTi生成工程と、前記溶融塩中に生成された前記Ti又はTi合金を前記溶融塩から分離するTi分離工程とを含む、Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法を要旨とする。

[0026] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、例えば溶融塩として溶融 $\text{CaCl}_2$ を反応槽内に保持する。但し、その溶融塩は融点が600°C以下となるように例えばNaClとの混合溶融塩とする(図2参照)。この溶融塩(600°C以下に保持)にNaを投入すると、NaはCaと置き換わり、しかも、そのCaはNaと異なって溶融塩( $\text{CaCl}_2$ )中に溶解した状態となる。そして、この状態で溶融塩中に例えば $\text{TiCl}_4$ を供給することにより、その $\text{TiCl}_4$ が溶融塩中の溶解Caにより還元されて、粉状及び/又は粒状の金属Ti(以下、Ti粒と総称する)が生成し、生成した金属Tiを溶融塩から分離することにより、2価、3価のTi塩化物を生じないCaによる直接還元が行なわれる。

[0027] このようにして、金属Caの補給なしに、しかもCaを単独で取り扱うこともなく、極めて経済的かつ効率的に金属Tiが還元製造されることになる。

[0028] 加えて、溶融塩中でのCa還元によるTi粒の生成では、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850°Cでの蒸気圧はMgが6. 7kPa (50mmHg)であるのに対し、Caは0. 3kPa (2mmHg)と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面へのTi析出量はMgに比べてCaの方が格段に少ない。従って、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、 $TiCl_4$ 供給速度の大幅な増大も可能になる。

[0029] 更に、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaが $CaC_2$ に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉粒状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能になる。

[0030] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、Na導入によるCa生成と、還元反応によるTi生成とを同一反応槽内で行うことができる。これにより、設備構成が簡単になり、経済性がより一層向上する。

[0031] Caの生成に使用するNaは、NaClを含む溶融塩の電気分解(電解工程)により生成させることができる。Naの電解製造は既に確立した技術であり、経済性に優れる。従って、Tiの生成に使用した後の溶融塩(例えば生成Tiから分離した溶融塩)を電解工程に導入することとすれば、溶融塩( $CaCl_2$ )、Na等のCa供給源を循環させ、Ti又はTi合金の製造をより経済的に行うことができる。

[0032] Naの電解製造(電解工程)では、化学式(4)及び(5)に示す反応によりNaが生成する。

[0033]  $2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2$  (陽極) ・・・(4)

$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$  (陰極) ・・・(5)

[0034] この電解工程で注意すべきことは、溶融塩の温度を600°C超に保持し、Naを生成させることである。電解工程での溶融塩の温度が600°C以下であると、Caが生成する。電解工程でいま一つ注意すべき点は、陰極側に生成したNaや未反応の混入Naが、陽極側に生成した $Cl_2$ と結合して $NaCl$ に戻るバックリアクションを防ぐことである。

バックリアクションが発生すると、それに電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。

[0035] 陰極側に生成したNaが陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションに対しては、電解槽に、槽内の溶融塩の流通を許容するが槽内の陰極側で生成したNaの陽極側への移動を阻止する隔膜を設けて、槽内を陽極側と陰極側に仕切るのが有効である。この隔膜は、反応槽内を陽極側から陰極側へ向かう溶融塩の一方向流と組み合わせるのが有効である。

[0036] また、Ti生成に使用した後の溶融塩を電解工程へ導入する場合、溶融塩に含まれる未反応のCaが電解工程へ混入するおそれがある。未反応のCaが電解工程(600℃超)へ混入すると、そのCaがNaに戻り、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションが発生する。これに対しては、Tiの生成に使用した後の溶融塩を電解槽へ導入する前に、電解槽の外で一旦600℃超に昇温するのが有効である。そうすると、溶融塩中の未反応溶解金属が、溶融塩に溶解するCaから溶融塩に溶解し難いNaに置き換わり、Naの分離除去が可能となる。そして、そのNaの分離除去の後に溶融塩を電解槽へ導入すれば、未反応Naの混入及びこれによるバックリアクションが防止される。

[0037] 電解工程でも溶融塩の温度は600℃超に保持されるので、Na分離工程で溶融塩の温度を600℃超に加熱しても、経済性が特に悪化するということはない。

[0038] 溶融塩中へのTiCl<sub>4</sub>の供給形態としては、TiCl<sub>4</sub>を溶融塩中へガス状態で直接供給するのが、溶融塩中のCaに対するTiCl<sub>4</sub>の接触効率が高いことから特に好ましいが、TiCl<sub>4</sub>液の供給も可能であり、更には溶融塩の液面にTiCl<sub>4</sub>液体やガスを供給することも可能である。

[0039] そして更に、TiCl<sub>4</sub>の供給に関して、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実も判明した。

[0040] Mg還元を用いるクロール法では、溶融Mg液の液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って溶融Mg液の液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、TiCl<sub>4</sub>と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、溶融塩中にTiCl<sub>4</sub>の

ガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、 $TiCl_4$ のパブリングにより溶融物が攪拌され、供給ノズルに溶融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、溶融塩中に $TiCl_4$ を供給しても、その溶融塩中にMgが溶解しないため、溶融塩中ではTi析出反応が起こりにくい。

[0041] これに対し、 $TiCl_4$ のCa還元法では、溶融塩中に $TiCl_4$ のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、溶融塩中への $TiCl_4$ ガスの供給が可能となる。ノズルが閉塞しにくい理由としては、溶融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

[0042] 即ち、 $TiCl_4$ のCa還元法である本発明のTi又はTi合金の製造方法においては、 $TiCl_4$ のガスや液体を溶融塩中へ直接供給するのが好ましく、ガス状態での供給が特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、溶融塩の液面に $TiCl_4$ の液体やガスを供給することを妨げられないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

[0043] 溶融塩中に生成したTi粒の取り扱いに関しては、反応槽内で溶融塩から分離することも可能であるが、その場合は操業がバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、溶融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で溶融塩からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を溶融塩から簡単に分離することができる。

[0044] 電気分解で生成した $Cl_2$ の取り扱いについては、これをCと $TiO_2$ に反応させて $TiCl_4$ を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。

[0045] Tiの原料に関しては、基本的に $TiCl_4$ を使用するが、 $TiCl_4$ と他の金属塩化物とを混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。 $TiCl_4$ も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができる。

[0046] 生成されるTi又はTi合金のサイズについては、平均粒径で0.5~50  $\mu m$ が好ましい。なぜなら、この粒サイズで生成したTi又はTi合金は、溶融塩と一緒に流動させることができがあり、反応槽からの取り出しが容易であるからである。即ち、0.5  $\mu m$ 未満では、溶融塩とTi又はTi合金を分離することが困難であり、50  $\mu m$ 超では、反応

槽からTi又はTi合金を溶融塩と一緒に取り出すことが困難である。

[0047] このようなサイズのTi又はTi合金を生成するためには、Ti生成工程に使用される溶融塩中のCa濃度を0.01%以上に管理するのが有効である。このCa濃度が0.01%未満であると、Tiが生成されずにTiの2価、3価の塩化物が生成し、Ti生成効率を低下させることになる。Ca濃度の上限については溶融塩の組成及び温度により決まる。Ca濃度の特に好ましい範囲は0.3%以上である。この濃度であれば局所的なCa濃度の低下が生じても安定してTiが生成し、2価、3価のTi塩化物の生成によるTi生成効率の低下は生じない。

#### 図面の簡単な説明

[0048] 図1は、本発明の一実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。図2は、 $\text{CaCl}_2$ とNaClの混合溶融塩における混合比率と融点の関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0049] 以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

[0050] 本実施形態では、Naの導入によりTiを生成する反応槽1と、生成したTiを分離する分離槽2と、Naを生成する電解槽3とが使用される。

[0051] 反応槽1は、溶融塩として $\text{CaCl}_2$ とNaClの混合溶融塩を保持しており、より具体的には、融点が600°C以下になる比率で混合された $\text{CaCl}_2$ とNaClの混合溶融塩を、その融点以上、且つ600°C以下の温度で保持している。反応槽1の内部は、隔壁4によりNa導入側と原料導入側とに底部を残して分離されている。

[0052] 反応槽1では、槽内のNa導入側に溶融Naが導入され、原料導入側の溶融塩中にTiの原料であるガス状の $\text{TiCl}_4$ が分散して注入される。溶融塩の温度が600°C以下であることにより、導入されたNaは溶融塩中の $\text{CaCl}_2$ と反応してCaを生成する(化学式(2))。そのCaは溶融塩に溶解し、反応性の高いCaが溶解した $\text{CaCl}_2$ を生成する。

[0053] そして、反応槽1内の原料導入側では、その溶融塩中に供給される $\text{TiCl}_4$ が、溶融塩中の溶解Caで還元されることにより、粒子状の金属Tiが生成する。生成したTi粒

は比重差により逐次、原料導入側の底に溜まる。

[0054] 反応槽1内の原料導入側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する溶融塩と共に、反応槽1から逐次抜き出され、分離槽2へ導入される。分離槽2では、反応槽1から溶融塩と共に抜き出されたTi粒が、溶融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して溶融塩を絞り取る。得られたTi粒は溶解されTiインゴットとされる。

[0055] 分離槽2では又、槽内の溶融塩の温度が600°C超に保持される。反応槽1から抜き出される溶融塩は使用済みであり、Caが消費されてはいるものの、若干量の未反応Caを含んでいる。分離槽2での溶融塩の温度を600°C超に保持することにより、未反応のCaが、溶融塩に溶解し難いNaと置き換わり、Naは溶融塩上に浮上分離される(化学式(3))。

[0056] Ti粒及びNaが分離された溶融塩は電解槽3に導入される。電解槽3では、分離槽2と同様に溶融塩が、Naを生成する600°C超に保持されており、これにより溶融塩中のNaClからNaが電解製造される。即ち、溶融塩中のNaClが陽極5と陰極6の間で電気分解され、陽極5の側で $\text{Cl}_2$ ガスが発生し、陰極6の側でNaが生成する。

[0057] 電解槽3の内部は、隔膜7により陽極側と陰極側に分離されている。分離槽2からの溶融塩は、電解槽3内の陽極側に導入される。隔膜7は、溶融塩の陽極側から陰極側への流動を許容しつつ、陰極6の側で生成したNaが陽極5の側に移動するのを阻止する。

[0058] ここで、電解槽3内の陽極側に導入される溶融塩中にNaが混入していると、そのNaが陽極側で発生する $\text{Cl}_2$ ガスと反応してバッククリアクションが発生する。しかるに、本実施形態では、分離槽2でTi粒と共に溶融塩中の未反応CaがNaの形で溶融塩中から除去されている。よって、未反応のNaが電解槽3内の陽極側に混入することによるバッククリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止される。

[0059] つまり、ここにおける分離槽2は、Ti分離工程とNa分離工程を兼ねる構成になっており、反応槽1から抜き出した溶融塩を電解槽3へ導入する前に、溶融塩中の未反応Caを事前にNaに置き換えて除去することにより、合理的、経済的な操業が可能になる。分離槽2で溶融塩から分離されたNaは反応槽1内のNa導入側へ返送され、ここで600°C以下に温度管理されることによりCaに戻り、還元反応に再使用される。

[0060] 一方、電解槽3内の陽極側で発生したCl<sub>2</sub>ガスは塩化工程8へ送られる。塩化工程8では、TiO<sub>2</sub>がCと共に塩化処理され、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub>が生成する。生成したTiCl<sub>4</sub>は反応槽1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。副生するCO<sub>2</sub>は系外へ排出される。

[0061] このように、本実施形態では、反応槽1内で溶融塩中の溶解Ca還元によるTi粒の生成が行なわれる。Ti粒の生成に伴って消費されるCaは、取り扱いの容易なNaの形で反応槽1内に補充される。このため、固体Caの補充も取り出しも行うことなく、Ca還元による高品質なTi粒が、連続的かつ経済的に製造される。

[0062] しかも、そのNaは、使用済みの溶融塩を電解槽3で電気分解することにより製造され、循環使用されるので、外部からのNaの補充さえも必要としない。従って、経済性が特に優れる。

[0063] 更に、分離槽2では、Ti分離と共にNa分離も行なわれ、電解槽2へのNaの混入が防止されると共に、電解槽3内では、陰極側で生成するNaが陽極側へ流入する事態が回避される。これらのために、電解槽3でのバッククリアクションが効果的に防止され、高い電流効率が確保される。

[0064] 更に又、反応槽1では、溶融塩の温度が600°C以下と低温に保持されているので、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。CaはMgと比べて反応性が高く、Ti又はTi合金を量産する場合、Caに長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題であるが、600°C以下という低温還元により溶融塩の操業温度が下がり、炉材に対する負荷が軽減されるので、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できるのである。

[0065] なお、分離槽2内の溶融塩の温度を、反応槽1と同じ600°C以下にすることも当然可能である。

[0066] 分離槽2及び電解槽3で溶融塩の温度を600°C超に管理する場合、上限温度としては熱効率及び炉材の耐久性の点から800°C以下が望ましい。一方、溶融塩の温度を600°C以下に管理する場合の下限温度は使用塩の融点であり、槽内での温度分布が存在することを考慮すると融点+20°Cが特に好ましい。

#### 産業上の利用可能性

[0067] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、 $TiCl_4$ を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、 $CaCl_2$ を含み且つCaが溶解した溶融塩中のCaにTiの原料である $TiCl_4$ を含む金属塩化物を反応させてるので、 $TiCl_4$ の供給速度を増大できる。また、溶融 $CaCl_2$ 液中にTi粒又はTi合金粒を生成させ得るので、連続的な製法が可能である。更に、取り扱いが容易なNaからCaを生成し溶融塩に溶解させてるので、高価な金属Caの補充や、反応性が強く取り扱いが難しいCaの単独での取り扱いが不要である。

従って、本発明のTi又はTi合金の製造方法は、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造する手段として有効に利用することができる。

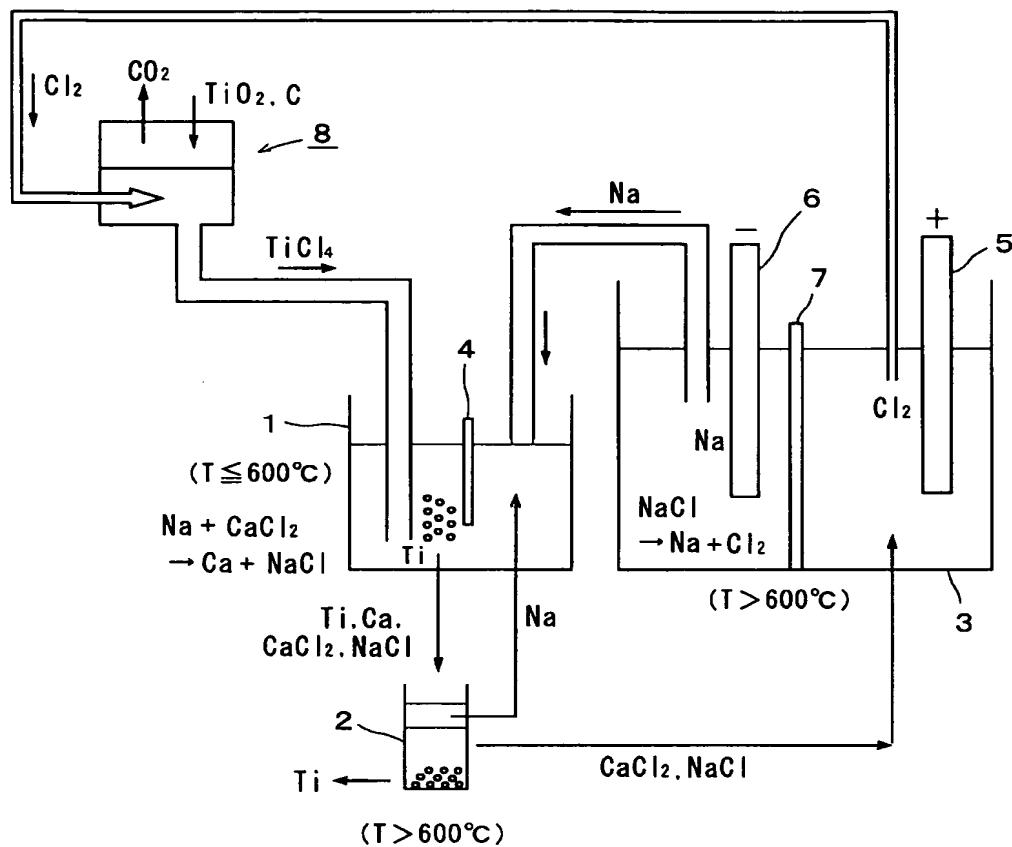
## 請求の範囲

- [1] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であつて、 $\text{CaCl}_2$ を含み且つ600°C以下に保持した溶融塩中にNaを導入してCaを生成する、Na導入によるCa生成工程と、 $\text{TiCl}_4$ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に生成したCaと反応させることにより、前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成する、還元反応によるTi生成工程と、前記溶融塩中に生成した前記Ti又はTi合金を前記溶融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [2] Na導入によるCa生成工程と還元反応によるTi生成工程とを同一反応装置内で行う請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [3]  $\text{NaCl}$ を含む溶融塩の電気分解によりNaを生成する電解工程を含み、該電解工程で生成したNaを前記溶融塩中に導入する請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [4] 前記電解工程では、溶融塩を600°C超に保持する請求項3に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [5] 前記Ti又はTi合金から分離された溶融塩を前記電解工程へ供給する請求項3に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [6] 前記電気分解に伴つて副生する $\text{Cl}_2$ ガスを $\text{TiO}_2$ に反応させて $\text{TiCl}_4$ を生成する塩化工程を含み、該塩化工程で生成された $\text{TiCl}_4$ を前記Ti又はTi合金の生成反応に使用する請求項3に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [7] 前記Ti又はTi合金から分離された溶融塩を前記電解工程へ供給する前に600°C超に昇温してNaを生成し、生成したNaを分離除去した後に、前記溶融塩を電解工程へ導入するNa分離工程を含む請求項5に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [8] Na分離工程は、前記Ti分離工程を兼ねる請求項7に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [9] 前記 $\text{CaCl}_2$ を含む溶融塩は、 $\text{CaCl}_2$ 及び $\text{NaCl}$ を融点が600°C以下となる比率で含む混合溶融塩である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [10] 前記混合溶融塩は、更に $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 及び $\text{CaF}_2$ のうちの少なくとも1種を融点が600°C以下となる比率で含む混合溶融塩である請求項9に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

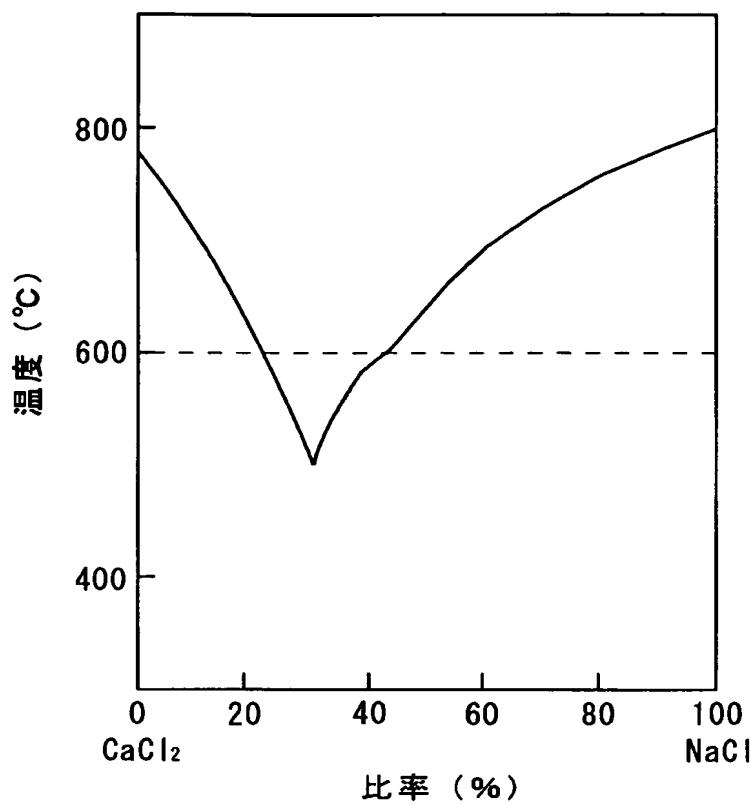
℃以下となる比率で含む混合溶融塩である請求項9に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

- [11] 前記 $TiCl_4$ を含む金属塩化物は、 $TiCl_4$ 及び他の金属塩化物を含む混合物である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [12] 生成するTi又はTi合金は、粒径が平均で0.5~50  $\mu m$ の粉粒体である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [13] 前記Ti生成工程に使用される溶融塩中のCa濃度を0.01%以上に管理する請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/015043A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C22B34/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C22B34/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-192748 A (NKK Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0043] to [0049], [0055] to [0057]; drawings (Family: none)	1-13
A	JP 64-047823 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 22 February, 1989 (22.02.89), Claims; page 3, upper right column; page 4, lower left column; drawings (Family: none)	1-13
A	US 4487677 A (METALS PRODUCTION RESEARCH, INC.), 11 December, 1984 (11.12.84), Claims; drawings & JP 60-238429 A	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 04 November, 2004 (04.11.04)	Date of mailing of the international search report 22 November, 2004 (22.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015043

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/038156 A1 (Katsutoshi ONO et al.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; drawings & JP 2003-129268 A	1-13
A	WO 1986/007097 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE), 04 December, 1986 (04.12.86), Claims; drawings & JP 63-500389 A	1-13
A	WO 1996/004407 A1 (KROFTT-BRAKSTON INTERNATIONAL, INC.), 15 February, 1996 (15.02.96), Claims; drawings & JP 10-502418 A	1-13
A	MARTINEZ A.M. et al., A Chemical and Electrochemical Study of Titanium Ions in the Molten Equimolar $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ Mixture at $550^\circ\text{C}$ , Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.449, 1998, pages 67 to 80	1-13

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/015043

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C22B34/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C22B34/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-192748 A (日本鋼管株式会社) 2001.07.17、特許請求の範囲、【0043】～【0049】【0055】～【0057】及び図面 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 64-047823 A (東邦チタニウム株式会社) 1989.02.22、特許請求の範囲、第3頁右上欄、第4頁左下欄、及び図面 (ファミリーなし)	1-13
A	US 4, 487, 677 A (METALS PRODUCTION RESEARCH, INC.) 1984.12.1 1、クレーム及び図面 & JP 60-238429 A	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知

4K 9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO 2003/038156 A1 (Katsutoshi ONO et al) 2003.05.08、クレーム及び図面 & JP 2003-129268 A	1-13
A	WO 1986/007097 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE) 1986.12.04、クレーム及び図面 & JP 63-500389 A	1-13
A	WO 1996/004407 A1 (KROFTT-BRAKSTON INTERNATIONAL, INC.) 1996.02.15、クレーム及び図面 & JP 10-502418 A	1-13
A	MARTINEZ A. M. et al, A Chemical and Electrochemical Study of Titanium Ions in the Molten Equimolar $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ Mixture at 550°C, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 449, 1998, pages 67-80	1-13